

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07013109
PUBLICATION DATE : 17-01-95

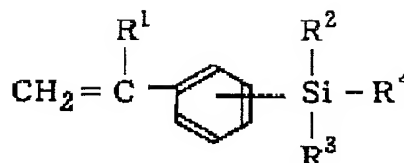
APPLICATION DATE : 25-06-93
APPLICATION NUMBER : 05155562

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;

INVENTOR : TARUMI YASURO;

INT.CL. : G02C 7/04 C08F 30/08

TITLE : WATER-CONTAINING SOFT CONTACT LENS



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a water-contg. soft contact lens having good physical properties such as mechanical strength and hardness-without dependence of oxygen permeability on the water content.

CONSTITUTION: This lens consists of a copolymer obtd. by copolymn. of the following components. (A) 25-80wt.% fluorosilylstyrene deriv. expressed by formula. In formula, R^1 is a hydrogen atom or methyl group, R^2 and R^3 are independently methyl groups or $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, and R^4 is a fluoroalkyl group of 1-10 carbon number in which ether bonds may be included. (B) 20-75wt.% hydrophilic monomer. (C) 0-55wt.% silicon-contg. monomer except for the fluorosilylstyrene deriv. expressed by formula.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-13109

(43)公開日 平成7年(1995)1月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 C 7/04				
C 0 8 F 30/08	MNU			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-155562

(22)出願日 平成5年(1993)6月25日

(71)出願人 000138082

株式会社メニコン

愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 神谷 尚孝

愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号

株式会社メニコン枇杷島研究所内

(72)発明者 長縄 美雪

愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号

株式会社メニコン枇杷島研究所内

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

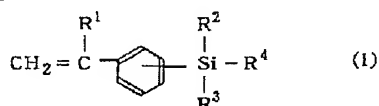
(54)【発明の名称】 含水性ソフトコンタクトレンズ

(57)【要約】

【目的】 酸素透過性が含水率に依存することなく、機械的強度、硬度などの物性が好適な含水性ソフトコンタクトレンズを提供すること。

【構成】 (A)一般式(I)：

【化9】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²およびR³はそれぞれ独立してメチル基または-O-Si(CH₃)₃、R⁴は炭素数1~10のフルオロアルキル基を示し、その中にエーテル結合を有してもよい)で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体25~80重量%、

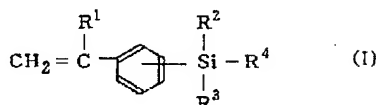
(B)親水性モノマー20~75重量%および(C)一般式(I)で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有モノマー0~55重量%からなる共重合成分を重合してなる共重合体からなる含水性ソフトコンタクトレンズ。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式 (I) :

【化1】



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立してメチル基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 R^4 は炭素数1~10のフルオロアルキル基を示し、その中にエーテル結合を有してもよい) で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体 25~80重量%、

(B) 親水性モノマー 20~75重量%および (C) 一般式 (I) で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有モノマー 0~55重量%からなる共重合成分を重合してなる共重合体からなる含水性ソフトコンタクトレンズ。

【請求項2】 共重合成分がアルキル(メタ)アクリレート、フルオロアルキル(メタ)アクリレート、アルキルスチレンおよびフルオロアルキルスチレンから選ばれた疎水性モノマーを含有したものである請求項1記載の含水性ソフトコンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含水性ソフトコンタクトレンズに関する。さらに詳しくは、含水率に依存せず酸素透過性にすぐれた含水性ソフトコンタクトレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、装用感のよいコンタクトレンズ材料としては、一般に軟質材料が好ましいことが知られている。前記軟質材料には、水を吸収して膨潤し、軟質化する含水性の材料と、実質的に非含水性の材料とがある。かかる含水性の材料は、素材自体が酸素を十分に透過させるのではなく、含水した水によって酸素透過性が依存したものであるため、その酸素透過係数が水の酸素透過係数よりも大きくなることがない。

【0003】近年、含水性を有し、酸素透過性にすぐれたコンタクトレンズをうるための材料として、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの親水性モノマーとフッ素系(メタ)アクリレートとの共重合体からなるものや、該親水性モノマーとシリコン系(メタ)アクリレートとの共重合体からなるものが提案されている(特開平3-179422号公報、特開平3-196117号公報、特開平3-196118号公報)。

【0004】しかしながら、かかる親水性モノマーとフッ素系(メタ)アクリレートとの共重合体や、親水性モノマーとシリコン系(メタ)アクリレートとの共重合体からなる材料の酸素透過性をさらに向上せしめるため

2

に、フッ素系(メタ)アクリレートやシリコン系(メタ)アクリレートの量を増加させると、えられる共重合体がセミハードとなるため、かかる材料を用いて装用感のよいコンタクトレンズをうることが困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑みて、酸素透過性が含水率のみに依存せず、柔軟性にすぐれ、良好な機械的強度を有するコンタクトレンズをうるべく鋭意研究を重ねた結果、特定のフルオロシリルスチレン誘導体、親水性モノマーおよび必要によりシリコン含有モノマーを主成分とする共重合成分からなる共重合体が前記性質を兼ね備えることを見出し、本発明を完成するにいたった。

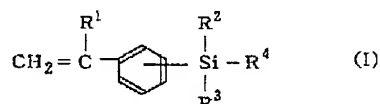
【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(A) 一般式 (I) :

【0007】

【化2】



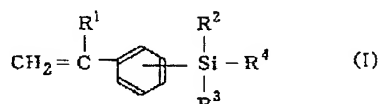
【0008】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立してメチル基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 R^4 は炭素数1~10のフルオロアルキル基を示し、その中にエーテル結合を有してもよい) で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体 25~80重量%、(B) 親水性モノマー 20~75重量%および (C) 一般式 (I) で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有モノマー 0~55重量%からなる共重合成分を重合してなる共重合体からなる含水性ソフトコンタクトレンズに関する。

【0009】

【作用および実施例】本発明のソフトコンタクトレンズは、前記したように、(A) 一般式 (I) :

【0010】

【化3】



【0011】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立してメチル基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 R^4 は炭素数1~10のフルオロアルキル基を示し、その中にエーテル結合を有してもよい) で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体 25~80重量%、(B) 親水性モノマー 20~75重量%および (C) 一般式 (I) で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有モノマー 0~55重量%からなる共重合成分を重合してなる共重合体で構成さ

れたものである。

【0012】前記フルオロシリルスチレン誘導体は、えられるソフトコンタクトレンズにすぐれた酸素透過性を付与するものである。

【0013】前記フルオロシリルスチレン誘導体は、前記したように、一般式(I)で表わされる化合物である。かかるフルオロシリルスチレン誘導体の具体例としては、たとえばフルオロメチルジメチルシリルスチレン、ジフルオロメチルジメチルシリルスチレン、トリフルオロメチルジメチルシリルスチレン、フルオロプロピルジメチルシリルスチレン、フルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ジフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、トリフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、テトラフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ペンタフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ヘキサフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ヘプタフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、オクタフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ノナフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、デカフルオロオクチルジメチルシリルスチレン、トリデカフルオロオクチルジメチルシリルスチレン、テトラデカフルオロオクチルジメチルシリルスチレン、ヘプタデカフルオロオクチルジメチルシリルスチレンなどのフルオロアルキルジメチルシリルスチレン；トリフルオロメチルビス〔トリメチルシロキシ〕シリルスチレン、ヘプタフルオロプロピルビス〔トリメチルシロキシ〕シリルスチレン、デカフルオロオクチルビス〔トリメチルシロキシ〕シリルスチレン、トリデカフルオロオクチルビス〔トリメチルシロキシ〕シリルスチレン、テトラデカフルオロオクチルビス〔トリメチルシロキシ〕シリルスチレン、ヘプタデカフルオロオクチルビス〔トリメチルシロキシ〕シリルスチレンなどのフルオロアルキルビス〔トリメチルシロキシ〕シリルスチレン；トリフルオロメチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、ジフルオロメチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、トリフルオロメチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、ヘプタフルオロプロピルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、トリデカフルオロヘキシルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、デカフルオロオクチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、トリデカフルオロオクチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、ヘプタデカフルオロオクチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレンなどのフルオロアルキルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン；トリフルオロメトキシジフルオロメチルジメチルシリルスチレン、メトキシジフルオロメチルジメチルシリルスチレン、トリフルオロメトキシテトラフルオロエチルジメチルシリルスチレン、ヘプタフルオロエトキシジフルオロエチルジメチルシリルスチレン、トリフルオロメトキシジフルオロメチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレンなどのアルコキシ基含有フルオロ

スチレン誘導体などがあげられる。

【0014】前記フルオロシリルスチレン誘導体のなかでは、えられるソフトコンタクトレンズが柔軟性、酸素透過性および安定性にすぐれるという点で、ノナフルオロヘキシルジメチルシリルスチレンおよびトリデカフルオロオクチルジメチルシリルスチレンが好ましい。

【0015】前記フルオロシリルスチレン誘導体の配合量は、あまりにも少ないばあいには、えられるソフトコンタクトレンズに十分な酸素透過性が付与されなくなり、またあまりにも多いばあいには、ソフトコンタクトレンズに求められる柔軟性が付与されなくなるので、共重合成分全量の25～80重量%、好ましくは30～70重量%である。

【0016】前記親水性モノマーは、えられるソフトコンタクトレンズに親水性や含水性を付与する目的で用いられる。

【0017】かかる親水性モノマーの具体例としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸；N-ビニルピロリドン、 α -メチレン-N-メチルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-(メタ)アクリロイルピロリドンなどのビニルラクタム類；(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド；アミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのアルコキシ基含有(メタ)アクリレート；無水マレイン酸；マレイン酸；フマル酸；フマル酸誘導体；アミノスチレン；ヒドロキシルスチレンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0018】前記親水性モノマーのなかでは、透明性に

すぐれ、切削加工が容易なソフトコンタクトレンズをうることができるという点で、N,N-ジメチルアクリルアミドおよびヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましく、とくにN,N-ジメチルアクリルアミドが好ましい。

【0019】なお、本明細書にいう「～（メタ）アクリレート」とは、「～アクリレートおよび／または～メタアクリレート」を意味し、他の（メタ）アクリレート誘導体についても同様である。

【0020】前記親水性モノマーの配合量は、あまりにも少ないばあいには、えられるソフトコンタクトレンズに親水性が十分に付与されず、含水率が低下するようになり、またあまりにも多いばあいには、えられるソフトコンタクトレンズに十分な酸素透過性が付与されず、また酸素透過性が含水している水に依存し、酸素透過性の向上に限界をきたすようになるので、共重合成分全量の20～75重量%、好ましくは30～70重量%である。

【0021】前記一般式（I）で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有モノマーは、えられるソフトコンタクトレンズの機械的強度を向上し、酸素透過性を向上せしめる成分である。

【0022】前記シリコン含有モノマーとしては、たとえばシリコン含有（メタ）アクリレート、一般式（I）で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有スチレン誘導体、シリコン含有マレートなどがあげられる。

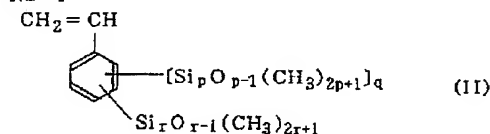
【0023】前記シリコン含有（メタ）アクリレートとしては、たとえばトリメチルシロキシジメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、モノ【メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ】ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス【メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ】シリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、モノ【メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ】ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキシプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルエチルテトラメチルジシロキシメチル（メタ）アクリレート、テトラメチル

ルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレートなどがあげられる。

【0024】前記一般式（I）で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有スチレン誘導体としては、たとえば一般式（II）：

【0025】

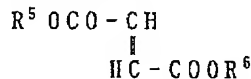
【化4】



【0026】（式中、pは1～15の整数、qは0または1、rは1～15の整数を示す（ただし、q=0かつr=1のばあいを除く））で表わされるオルガノポリシロキサン含有スチレン誘導体などがあげられる。一般式（I）で表わされるオルガノポリシロキサン含有スチレン誘導体においては、pまたはrが16以上の整数であるばあいには、その精製や合成が困難となり、さらにはえられる含水性ソフトコンタクトレンズの硬度が低下する傾向があり、またqが2以上の整数であるばあいには、該オルガノポリシロキサン含有スチレン誘導体の合成が困難となる傾向がある。

【0027】前記一般式（II）で表わされるオルガノポリシロキサン含有スチレン誘導体の代表例としては、たとえばトリス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルスチレン、（トリメチルシロキシ）ジメチルシリルスチレン、トリス（トリメチルシロキシ）シロキシジメチルシリルスチレン、[ビス（トリメチルシロキシ）メチルシロキシ]ジメチルシリルスチレン、（トリメチルシロキシ）ジメチルシリルスチレン、ヘプタメチルトリシロキサニルスチレン、ノナメチルテトラシロキサニルスチレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサニルスチレン、ヘンエイコサメチルデカシロキサニルスチレン、ヘプタコサメチルトリデカシロキサニルスチレン、ヘントリアコンタメチルペンタデカシロキサニルスチレン、トリメチルシロキシペンタメチルジシロキシメチルシリルスチレン、トリス（ペンタメチルジシロキシ）シリルスチレン、トリス（トリメチルシロキシ）シロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、ビス（ヘプタメチルトリシロキシ）メチルシリルスチレン、トリス【メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ】シリルスチレン、トリメチルシロキシビス【トリス（トリメチルシロキシ）シロキシ】シリルスチレン、ヘプタキス（トリメチルシロキシ）トリシリルスチレン、ノナメチルテトラシロキシウンデシルメチルペンタシロキシメチルシリルスチレン、トリス【トリス（トリメチルシロキシ）シロキシ】シリ

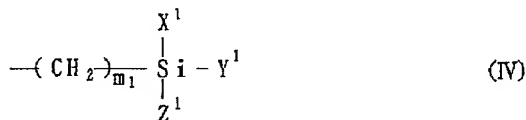
ルスチレン、(トリストリメチルシロキシヘキサメチル) テトラシロキシ [トリス (トリメチルシロキシ) シロキシ] トリメチルシロキシシリルスチレン、ノナキス (トリメチルシロキシ) テトラシリルスチレン、ビス (トリデカメチルヘキサシロキシ) メチルシリルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキサニルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキシビス (トリメチルシロキシ) シリルスチレン、トリプロピルテトラメチルシ*



【0030】 (式中、 R^5 は一般式(IV) :

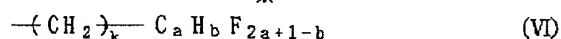
【0031】

【化6】



【0032】 (式中、 m_1 は1または3、 X^1 、 Y^1 および Z^1 はそれぞれメチル基または式(V) :

【0033】



【0036】 (式中、 k は0~3の整数、 a は1~12の整数、 b は0または1を示す) で表わされる基を示す) で表わされるものなどがあげられる。かかるシリコン含有フマレートの実例としては、たとえばトリフルオロエチル (トリメチルシリルメチル) フマレート、トリフルオロエチル (トリメチルシリルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル (トリメチルシリルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル (トリメチルシリルプロピル) フマレート、オクタフルオロペンチル (トリメチルシリルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル (トリメチルシリルプロピル) フマレート、トリフルオロエチル (ペンタメチルジシロキサニルメチル) フマレート、トリフルオロエチル (ペンタメチルジシロキサニルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル (ペンタメチルジシロキサニルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル (ペンタメチルジシロキサニルプロピル) フマレート、オクタフルオロペンチル (ペンタメチルジシロキサニルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル (ペンタメチルジシロキサニルプロピル) フマレート、トリフルオロエチル (テトラメチル (トリメチルシロキシ) ジシロキサニルメチル) フマレート、トリフルオロエチル (テトラメチル (トリメチルシロキシ) ジシロキサニルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル (テトラメチル (トリメチルシロキシ) ジシロキサニルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル (テトラメチル

*クロテトラシロキサニルスチレンなどがあげられる。

【0028】 前記シリコン含有フマレートは、同一分子内にフルオロアルキル基とシリコン含有アルキル基を有していることが、共重合体の酸素透過性を高めるうえで好ましい。該シリコン含有フマレートの代表例としては、たとえば一般式(III) :

【0029】

【化5】

(III)

※【化7】



【0034】 を示す) で表わされる基、 R^6 は一般式(VI) :

【0035】

【化8】

(トリメチルシロキシ) ジシロキサニルプロピル) フマレート、オクタフルオロペンチル (テトラメチル (トリメチルシロキシ) ジシロキサニルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル (テトラメチル (トリメチルシロキシ) ジシロキサニルプロピル) フマレート、トリフルオロエチル (トリス (トリメチルシロキシ) シリルメチル) フマレート、トリフルオロエチル (トリメチルシロキシ) シリルプロピル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル (トリス (トリメチルシロキシ) シリルメチル) フマレート、ヘキサフルオロイソプロピル (トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピル) フマレート、オクタフルオロペンチル (トリス (トリメチルシロキシ) シリルメチル) フマレート、オクタフルオロペンチル (トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピル) フマレートなどがあげられる。これらのシリコン含有モノマーは単独でまたは2種以上を混合して用いることができるが、かかるシリコン含有モノマーのなかでは、少なくとも酸素透過性を低下させずに機械的強度が良好なソフトコンタクトレンズをうるということができるという点で、トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピル (メタ) アクリレートなどのオルガノポリシロキサン含有アルキル (メタ) アクリレートおよびトリス (トリメチルシロキシ) シリルスチレンなどのオルガノポリシロキサン含有スチレン誘導体が好ましく用いられる。

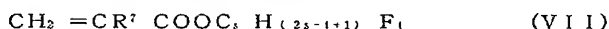
【0037】 前記一般式 (I) で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有モノマーの配合

量は、共重成分全量の0～55重量%、好ましくは10～55重量%、さらに好ましくは10～20重量%である。かかるシリコン含有モノマーの配合量が55重量%をこえるばあいには、前記フルオロシリルスチレン誘導体と親水性モノマーとの合計使用量が相対的に少なくなつて、本発明の目的とする含水性ソフトコンタクトレンズをうる事が困難となる傾向がある。また、シリコン含有モノマーを配合したことによる効果を十分に発現せしめるためには、かかるシリコン含有モノマーを10重量%以上用いることが望ましい。

【0038】本発明においては、フルオロシリルスチレン誘導体と親水性モノマーとを主成分とする共重成分、また必要に応じてさらにシリコン含有モノマーを共重成分として用い、共重合することによって共重合体がえられるが、これらのほかにもこれら共重成分と共重合可能な不飽和二重結合を有するモノマー（以下、他の共重成分という）を用いることができる。

【0039】かかる他の共重成分は、えられる含水性ソフトコンタクトレンズに、さらに硬質性や軟質性を付与したり、さらには抗脂質汚染性を付与したり、架橋してさらに向上した強度と耐久性を付与したり、紫外線吸収能を付与したり、色を付与したりする目的で用いられる。

【0040】たとえば、補強剤として硬度を調節してさらに硬質性または軟質性や柔軟性を付与するばあいには、たとえばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）*



（式中、 R^t は水素原子またはメチル基、 s は1～15の整数、 t は1～ $(2s+1)$ の整数を示す）で表わされるフルオロアルキル（メタ）アクリレート、フルオロアルキルスチレンなどのフッ素含有モノマーなどが用いられる。

【0042】前記一般式(VII)で表わされるフルオロアルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、たとえば2,2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-*t*-ペンチル（メタ）アクリレート、2,2,3,4,4-ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、2,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-*t*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2,3,4,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ビス（トリフルオロメチル）ペンチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、2,2,2,2',2',2'-ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘブ

*アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、*tert*-ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、エチルチオエチル（メタ）アクリレート、メチルチオエチル（メタ）アクリレートなどの直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、アルキルチオアルキル（メタ）アクリレート；スチレン； α -メチルスチレン；メチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、イソブチルスチレン、ペンチルスチレンなどのアルキルスチレン；メチル- α -メチルスチレン、エチル- α -メチルスチレン、プロピル- α -メチルスチレン、ブチル- α -メチルスチレン、*tert*-ブチル- α -メチルスチレン、イソブチル- α -メチルスチレン、ペンチル- α -メチルスチレンなどのアルキル- α -メチルスチレンなどの1種または2種以上が選択して用いられる。これらの他の共重成分の配合量は、共重成分全量の40重量%以下、なかんづく20重量%以下であることが好ましい。かかる配合量が40重量%をこえるばあいには、相対的に前記一般式(I)で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体の使用量が少なくなつて酸素透過性や機械的強度が低下する傾向がある。

【0041】また、えられる含水性ソフトコンタクトレンズにさらに抗脂質汚染性を付与させるばあいには、たとえば一般式(VII)：

タフルオロブチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,5-ノナフルオロペンチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ドデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリドデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-トリドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-ヘキサドデカフルオロデシル（メタ）アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタドデカフルオロデシル（メタ）アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-オクタドデカフルオロウンデシル（メタ）アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-ノナドデカフルオロウンデシル（メタ）アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-エイコサフルオロ

ドデシル(メタ)アクリレートなどがあげられ、また前記フルオロアルキルスチレンの具体例としては、たとえばp-トリフルオロメチルスチレン、p-ヘプタフルオロプロピルスチレン、p-ペンタフルオロエチルスチレンなどがあげられる。

【0043】前記フッ素含有モノマーの配合量は、共重成分全量の40重量%以下、好ましくは20重量%以下であることが望ましい。かかる配合量が40重量%をこえるばあいには、相対的に前記一般式(I)で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体の使用量が少なくなって高酸素透過性および高機械的強度が望めなくなる傾向がある。

【0044】また、えられる含水性ソフトコンタクトレンズにさらに向上した機械的強度と耐久性を付与させるばあいには、他の共重成分として、たとえばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、メタクリロイルオキシエチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アジピン酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレート、 α -メチレン-N-ビニルピロリドン、4-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、3-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(m-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(o-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(m-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(o-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼンなどの架橋剤を用いることができ、これらの架橋剤は通常単独でまたは2種以上を混合して用いられる。前記架橋剤の配合量は、共重成分全量100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部であることが望ましい。かかる架橋剤の配合量が0.01重量部未満であるばあいには、該架橋剤を配合したことによる効果が充分に発揮されなくなる傾向があり、また5重量部をこえるばあいには、えられる含水性ソフト

トコンタクトレンズが脆くなる傾向がある。

【0045】また、えられる含水性ソフトコンタクトレンズに、紫外線吸収性を付与するために、他の共重成分として、たとえば特開平3-122612号公報に記載の重合性紫外線吸収剤、重合性紫外線吸収色素などを単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

【0046】前記重合性紫外線吸収剤および重合性紫外線吸収色素の配合量は、ソフトコンタクトレンズの厚さに大きく影響されるため、共重成分全量100重量部に対して3重量部以下、なかんづく0.1~2重量部であることが好ましい。かかる配合量が3重量部をこえるばあいには、えられるソフトコンタクトレンズの物性、たとえば機械的強度などが低下する傾向があり、また紫外線吸収剤の毒性も考慮すれば、生体組織に直接接触するソフトコンタクトレンズとしては適さなくなる傾向がある。

【0047】またえられる含水性ソフトコンタクトレンズを着色するために、他の共重成分として、たとえば特開平3-122612号公報に記載の重合性色素を単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

【0048】前記重合性色素の配合量が多すぎるばあいには、ソフトコンタクトレンズの色が濃くなりすぎて透明性が低下し、ソフトコンタクトレンズが可視光線を透過しにくくなる傾向があるので、かかる配合量は、共重成分全量100重量部に対して1重量部以下、なかんづく0.005~0.5重量部であることが好ましい。

【0049】前記フルオロシリルスチレン誘導体および親水性モノマーをはじめとし、前記シリコン含有モノマー、他の共重成分などは、その成分量を適宜調整して共重合に供せられる。

【0050】本発明では、フルオロシリルスチレン誘導体、親水性モノマー、シリコン含有モノマー、さらに必要に応じて他の共重成分などを前記使用量の範囲内で所望量を調整し、これにラジカル重合開始剤を添加して通常の方法で重合することにより、共重合体をうることができる。

【0051】前記通常の方法とは、たとえばラジカル重合開始剤を配合したのち、室温~約120℃の温度範囲で徐々に加熱するか、マイクロ波、紫外線、放射線(γ 線)などの電磁波を照射して行なう方法である。加熱重合させるばあいには、段階的に昇温させてもよい。重合は塊状重合法によってなされてもよいし、溶媒などを用いた溶液重合法によってなされてもよく、またその他の方法によってなされてもよい。

【0052】前記ラジカル重合開始剤の具体例としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなどがあげられ、これらラジカル重合開始剤は単独でまたは2種以上を併用して用いられる。な

お、光線などを利用して重合させるばあいには、光重合開始剤や増感剤をさらに添加するのがよい。前記重合開始剤や増感剤の配合量は、共重合成分全量 100重量部に対して約 0.001~2 重量部、好ましくは0.01~1 重量部であることが適切である。

【0053】ソフトコンタクトレンズに成形する方法としては、当業者が通常行なっている成形方法が採用される。かかる成形方法としては、たとえば切削加工法や鋳型（モールド）法などがある。切削加工法は、重合を適当な型または容器中で行ない、棒状、ブロック状、板状の素材（重合体）をえたのち、切削加工、研磨加工などの機械的加工により所望の形状に加工する方法である。また鋳型法は、所望のレンズの形状に対応した型を用意し、この型のなかで前記共重合成分の重合を行なって成形物をえ、必要に応じて機械的に仕上げ加工を施す方法である。

【0054】また、これらの方法とは別に、たとえばレンズ材料に硬質ポリマーを与えるモノマーを含浸させ、しかるのちに該モノマーを重合せしめ、全体をより硬質化し、切削加工を施し、所望の形状に加工した成形品から硬質ポリマーを除去し、レンズ材料からなる成形品をうる方法（特開昭62-2780241号公報、特開平1-11854号公報）なども本発明において適用することができる。

【0055】つぎに本発明の含水性ソフトコンタクトレンズを実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0056】実施例1

p-(3,3,4,4,5,5,6,6- ノナフルオロヘキシルジメチルシリル) スチレン40重量部、N,N-ジメチルアクリルアミド60重量部およびエチレングリコールジメタクリレート0.5重量部を混合し、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.1重量部を均一に混合し、透明な溶液をえた。これをガラス製の試験管内に注入した。

【0057】つぎに、かかる試験管を循環式恒温水槽内に移し、30℃で24時間、40℃で16時間、50℃で8時間加熱したのち、循環式乾燥機内に移して50℃で5時間保ち、1.5時間あたり10℃の割合で120℃まで昇温させて3時間保持して重合を行ない、直径13.5mmの棒状の共重合体をえた。

【0058】えられた棒状の共重合体を水処理後に所望の厚さになるように切削し、試験片を作製した。この試験片の各種物性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0059】(イ) 酸素透過係数 (DK_{0.2})

理科精機工業（株）製の製科研式フィルム酸素透過率計を用いて35℃の生理食塩水中にて試験片の酸素透過係

数を測定した。なお、酸素透過係数の単位はml (STP) · cm² / (cm³ · sec · mmHg) であり、表1中の酸素透過係数は、試験片の厚さが0.2mmのときの酸素透過係数の値に10¹¹を乗じた数値である。

【0060】(ロ) 含水率

試験片を水処理したのち、次式にしたがって試験片の含水率（重量%）を測定した。

【0061】

【数1】

$$\text{含水率（重量％）} = \frac{W - W_0}{W} \times 100$$

【0062】ただし、Wは水処理後の平衡含水状態での試験片の重量（g）、W₀は水処理後、乾燥器中にて乾燥した乾燥状態での試験片の重量（g）を表わす。

【0063】(ハ) 屈折率

（株）アタゴ製のアッペ屈折率計1Tを用いて温度25℃の条件下で屈折率（単位なし）を測定した。

【0064】(ニ) ロックウェル硬度

厚さ1mmの試験片を用いてロックウェルスーパーフィニッシュ硬度計（ASD、明石製作所（株）製）により、荷重30kg、圧子1/4インチ、25℃の条件下でロックウェル硬度（単位なし）を測定した。

【0065】なお、切削性の点から、ロックウェル硬度は35以上、なかんづく40以上であることが好ましい。

【0066】(ホ) ゴム硬度

直径12.7mm、厚さ5mmの両平面が平滑に仕上げられた円柱上の試料を室温にて0.9%食塩水中に約2週間浸漬したのち、JIS K-6301「加硫ゴム物理試験方法」のスプリング式硬さ試験（A型）に準拠してゴム硬度（単位なし）を測定した。

【0067】(ヘ) 突抜荷重

突抜強度試験機を用いて試験片の中央部へ直径1/16インチの押圧針をあて、試験片の破断時の荷重（g）を測定した。ただし、表1中の値は、試験片の厚さを0.2mmとして換算した値である。

【0068】(ト) 伸び率

前記突抜荷重（g）の測定時において、試験片の破断時の伸び率（%）を測定した。

【0069】実施例2~9および比較例1~3

実施例1と同様にして表1に示す組成となるように各種成分を混合して重合を行ない、棒状の共重合体をえたのち、これに切削加工を施して試験片をえた。えられた試験片の各種物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

表 1

15

16

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比較例		
										1	2	3
F S S t 1	40	50	60	70	-	-	40	30	30	-	-	-
F S S t 2	-	-	-	-	40	50	-	-	-	-	-	-
D M A A	60	50	40	30	60	50	40	50	50	-	-	-
H E M A	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	94
H B M A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
N V P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	65	-
S M A	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-
S S t	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
M M A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	35	-
V A c	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
E D M A	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	0.2	0.2
V - 6 5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04
酸素透過係数(DK _{0.2})	40	40	39	42	49	47	31	52	53	29	22	10
含水率(重量%)	60	49	39	30	68	48	42	48	48	70	61	37
屈折率(-)	1.391	1.403	1.415	1.428	1.382	1.402	1.419	1.408	1.408	1.465	1.444	1.438
ロックウェル硬度(-)	79	68	57	46	77	61	46	48	53	79	79	46
ゴム硬度(-)	26	36	58	76	22	39	48	31	54	13	19	24
突抜荷重(g)	120	250	313	376	110	250	347	143	250	127	246	105
伸び率(%)	92	100	64	57	100	100	94	91	53	97	59	156

【0071】なお、表1中の略語は以下に示すとおりである。

【0072】F S S t 1 : p-(3,3,4,4,5,5,6,6,6- ノナフルオロヘキシルジメチルシリル) スチレン

F S S t 2 : p-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- トリデカフルオロオクチルジメチルシリル) スチレン

D M A A : N,N-ジメチルアクリルアミド

H E M A : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

H B M A : 2-ヒドロキシブチルメタクリレート

N V P : N-ビニル-2-ピロリドン

S M A : トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル

メタクリレート

S S t : トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン

M M A : メチルメタクリレート

V A c : 酢酸ビニル

E D M A : エチレングリコールジメタクリレート

V - 6 5 : 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレオニトリル)

表1に示された結果から以下のことが明らかである。

【0073】まず、実施例1~6の結果から、フルオロシリルスチレン誘導体と親水性モノマーとを用いてえられたソフトコンタクトレンズは、酸素透過係数が含水率

に依存せずに高値を保ち、その他の各種物性にもすぐれたものであることがわかる。また、実施例 7 の結果から、前記フルオロシリルスチレン誘導体と 2 種以上の親水性モノマーとを組み合わせ用いたばあいにも、ソフトコンタクトレンズとしてすぐれた物性を有するものがえられることがわかる。

【0074】つぎに実施例 1～6 と 8 および 9 との結果から、フルオロシリルスチレン誘導体と親水性モノマーとに前記一般式 (I) で表わされるフルオロシリルスチレン誘導体以外のシリコン含有モノマーを配合したばあ

いには、より高い酸素透過性が付与されることがわかる。
【0075】比較例 1～3 は、従来のソフトコンタクトレンズの配合成分によるものの例であるが、いずれも酸

素透過係数が含水率に依存しており、含水率 60～70 重量%、35～40 重量%における酸素透過性は、各実施例と比べていちじるしく劣るものであることがわかる。

【0076】

【発明の効果】本発明の含水性ソフトコンタクトレンズは、すぐれた酸素透過性が、含水率に依存することなく安定して供給されるため、装用したときに角膜の代謝機能を損なわないという効果を奏する。さらに、本発明の含水性ソフトコンタクトレンズは、柔軟性にすぐれ、良好な機械的強度を有するものであるため、形状安定性が良好で、種々の処理に対しても破損しにくいものである。

フロントページの続き

(72)発明者 菱田 康人

愛知県名古屋市中区枇杷島三丁目12番7号
株式会社メニコン枇杷島研究所内

(72)発明者 山本 靖

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 樽見 康郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内